

其结构为: 15-epi-uvariamicin-I, 17-epi-uvariamicin-II, 19-epi-uvariamicin-III。

参考文献

- [1] Hisham A, Pieters L A C, Claeys M *et al.* Uvariamicin-I, II and III: three novel acetogemins from uvaria narum. *Tetrahedron Letters*, 1990, 31(32): 4649—4652.
- [2] Jossang A, Dubaele B, Cave A. Annomontacin: une nouvelle acetogenine r-lactone-monotetrahydro-furannique cytotoxique de l'annonna montana. *J Nat prod*, 1991, 54(4): 967—971.

* * * * *

云南植物研究 1995; 17 (2): 226—230

Acta Botanica Yunnanica

云南“草蔻”的挥发油成分

何仁远¹ 孟 芹¹ 范亚刚¹ 喻学俭² 丁靖垠²

(¹ 云南省药品检验所, 昆明 650011)

(² 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 650204)

THE VOLATILE OIL CONSTITUENTS OF "CAOKOU" FROM YUNNAN

HE Ren-Yuan¹, MENG Qin¹, FAN Ya-Gang¹, YU Xue-Jian²,
DING Jing-Kai²

(¹ Yunnan Institute of Drug Control, Kunming 650011)

(² Laboratory Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

关键词 云南草蔻, 挥发油, 气相色谱-质谱-计算机

Key words *Alpinia blepharocalyx*, Volatile oil, GC / MS / DC

草豆蔻为较常用中药, 具有燥湿健脾, 温胃止呕的功能。用于寒湿内阻, 脘腹胀满冷痛, 嗳气呃逆, 不思饮食。《中国药典》1990年版收载的草豆蔻为 (*Alpinia katsumadai* Hayata.) 1种^[1], 《云南省中药材标准》滇 WS2-2-92 收载原植物为云南草蔻 (*A. blepharocalyx* K. Schum.)、光叶云南草蔻 (*A. blepharocalyx* K. Schum. var. *glabrior*) (Hand. -Mazz.) T. L. Wu) 和宽唇山姜 (*A. platychilus* K. Schum. in Engl) 3种, 而实际云南省区域性习用“草蔻”, 分布较广, 根据我们的调查和鉴定, 为姜科山姜属多种植物的种子团, 性状差异大, 药材商品混乱。为了探讨同属植物中化学成分的异同, 寻找内在规律, 以期提供能否作为药用的依据。文献曾报道云南草豆蔻 (混装商品)、箭杆风、华山姜和草豆蔻种子的挥发油部分成分^[2, 3]。本文报道云南草蔻 (*Alpinia blepharocalyx* K. Schum), 光叶云南草蔻 (*Alpinia blepharocalyx* K. Schum. var. *glabrior* [Hand. -Mazz.] T. L. Wu), 宽唇山姜 (*A. platychilus* K. Schum. in Engl.), 绿苞山姜 (*A. bracteata* Koxb), 箭杆风 (*A. stachyoides* Harce), 华山姜 (*A. chinesis* [Retr] Kosc) 等6种挥发油的比重、折光率和化学成分的分析研究结果。

实验部分

- 1.样品名称、产地 6 个样品名称、产地见表 1。
- 2.挥发油提取及物理常数分析 取 6 种干燥的种子团，按中国药典（1990 版一部）附录挥发油测定项下方法^{〔1〕}，分别提取挥发油，无水硫酸钠干燥，备用。其物理常数分析见表 1。
- 3.气相色谱和气-质联用分析 气相色谱条件：日本岛津 GC-9A 气相色谱仪。C-R3A 微机定量。色谱柱 DB-5 石英弹性毛细管柱，长 30 m，内径 0.25mm，柱温 80—200℃，3℃ / min，程序升温，进样器温度 230℃，载气 N，柱前压力 2kg / cm，分流比 1 / 50，进样量 0.2 μL。

表 1 云南“草蔻”挥发油物理常数
Table 1 Physical constans of volatile oil of "Caokoll" in Yunnan

| 学名 | | 产地 | 颜色 | 相对密度 d ₂₀ ²⁰ | 折光率 D _D ²⁰ | 含量 % |
|--------|---|------|---------|---------------------------------------|-------------------------------------|---------|
| 云南草蔻 | A. blepharocalyx | 西双版纳 | 淡黄色澄清液体 | 0.9150 | 1.4935 | 0.36 |
| 光叶云南草蔻 | A. blepharocalyx K. Schum. var. glabrior | 马关县 | 淡黄色澄清液体 | 0.9101 | 1.4875 | 0.31 |
| 宽唇山姜 | A. platychilus | 盈江县 | 微黄色澄清液体 | 0.9032 | 1.4905 | 0.64 |
| 绿苞山姜 | A. bracteata | 瑞丽县 | 淡黄色澄清液体 | 0.9191 | 1.4860 | 0.25 |
| 箭秆风 | A. stachyoides | 马关县 | 淡黄色澄清液体 | 0.9008 | 1.4873 | 1.25 |
| 华山姜 | A. chinensis | 马关县 | 微黄色澄清液体 | 0.8903 | 1.4870 | 0.30 |

表 2 云南草蔻挥发油的化学成分比较
Table 2 A comparison of chemical constituents of volatile oil from "Caokou" in Yunnan

| 编号 | 分子量 | 化合物学名 | 云南草蔻 | 光叶云南草蔻 | 宽唇山姜 | 绿苞山姜 | 箭秆风 | 华山姜 |
|----|-----|---|------|--------|------|------|------|------|
| 1 | 116 | 3-甲基-2-己醇(3-methyl-2-hexanol) | | | | | | 0.16 |
| 2 | 136 | α-蒎烯(α-pinene) | 0.03 | | | | 0.07 | 0.53 |
| 3 | 130 | 乙酰乙酸乙酯(ethyl acetoacetate) | | | 0.07 | | | |
| 4 | 136 | 茨烯(camphene) | | | | | | 0.08 |
| 5 | 106 | 苯甲醛(benzaldehyde) | | 0.06 | | | 0.04 | 0.01 |
| 6 | 126 | 6-甲基-5-庚烯-2-酮(6-methyl-5-hepten-2-one) | | 0.12 | 0.10 | | | |
| 7 | 136 | β-蒎烯(β-pinene) | | | | | 1.56 | 5.83 |
| 8 | 136 | 月桂烯(myrcene) | 0.05 | | | | 0.10 | 8.38 |
| 9 | 148 | 2-羟基-3-甲基戊酸甲酯(methyl 2-hydroxy-3-methyl valerate) | | | | | | 0.76 |
| 10 | 104 | 2-羟基丙酸甲酯(methyl 2-hydroxy propionate) | | | | 0.13 | | |
| 11 | 128 | 辛醛(octanal) | | 0.07 | | | | 0.77 |
| 12 | 136 | α-水芹烯(α-phellandrene) | | 0.02 | | | 0.01 | 0.18 |
| 13 | 136 | α-松油烯(α-terpinene) | | | | | | 0.02 |
| 14 | 134 | 对-聚伞花素(p-cymene) | 0.02 | | 0.02 | | 0.02 | 0.06 |
| 15 | 136 | 柠檬烯(limonene) | 0.08 | | | | 0.06 | 1.52 |
| 16 | 136 | 枞油烯(sylvestrene) | | 0.01 | | | | |
| 17 | 136 | β-水芹烯(β-phellandrene) | | | | | | 1.36 |
| 18 | 154 | 1,8-桉叶素(1,8-cineol) | 0.2 | 0.18 | 0.16 | | 0.06 | 0.18 |
| 19 | 120 | 苯乙醛(phenylacetaldehyde) | | 0.03 | | | | |
| 20 | 136 | 反-β-罗勒烯(t-β-ocimene) | | | 0.03 | | 0.05 | 0.39 |

续表 2

| 编号 | 分子 量 | 化合物学名 | 云南 草蔻 | 光叶 云南 草蔻 | 宽唇 山姜 | 绿苞 山姜 | 箭杆 风 | 华山 姜 |
|----|---------|--|----------|----------------|----------|----------|---------|---------|
| 21 | 108 | 邻甲酚(o-cresol) | | | 0.04 | | | |
| 22 | 130 | 辛醇(octanol) | | 0.12 | | | | |
| 23 | 136 | Δ^4 -蒎烯(Δ^4 -carene) | | | | | | 0.05 |
| 24 | 170 | 顺-氧化芳樟醇(c-linalooloxide) | 0.09 | 0.11 | 0.11 | | 0.03 | |
| 25 | 136 | 异松油烯(terpinolene) | | | | | | 0.02 |
| 26 | 170 | 反-氧化芳樟醇(t-linalooloxide) | 0.10 | 0.05 | 0.09 | | 0.03 | |
| 27 | 154 | 芳樟醇(linalool) | 5.45 | 5.05 | 0.51 | 0.18 | 2.17 | 48.0 |
| 28 | 170 | 丁酸-3-己烯酯(3-hexenyl butyrate) | | | | | 0.10 | |
| 29 | 124 | 6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮(6-methyl-3,5-heptadien-2-one) | | | | | 0.05 | |
| 30 | 150 | 苏子油烯(perillen) | 0.21 | 0.05 | 0.04 | | 0.03 | |
| 31 | 154 | 小茴香醇(fenchyl alcohol) | 0.06 | | | | | 0.13 |
| 32 | 152 | 樟脑(camphor) | 0.38 | 0.10 | 0.04 | | | 0.47 |
| 33 | 152 | 松香芹醇(pinocarveol) | | | | | 0.07 | |
| 34 | 150 | 乙酸苄酯(benzyl acetate) | | | | | 0.02 | |
| 35 | 154 | 薄荷酮(menthone) | | 0.06 | 0.08 | | | |
| 36 | 134 | 苯丙醛(benzene propanal) | | | | | | 0.30 |
| 37 | 154 | 龙脑(borneol) | 0.21 | 0.16 | 0.10 | | 0.02 | 0.45 |
| 38 | 152 | 异松樟酮(isopinocampnone) | 0.06 | | | | | |
| 39 | 154 | 松油烯-4-醇(terpinen-4-ol) | 0.16 | 0.27 | 0.03 | | 0.04 | 0.47 |
| 40 | 154 | α -松油醇(α -terpineol) | 0.97 | 0.22 | 0.22 | | 0.25 | 0.61 |
| 41 | 152 | 桃金娘烯醇(myrtenol) | 0.12 | | | | 0.14 | |
| 42 | 156 | 癸醛(decanal) | | 0.30 | | | | 2.31 |
| 43 | 172 | 乙酸辛酯(octanyl acetate) | | 0.04 | | 0.37 | 0.03 | |
| 44 | 156 | 香茅醇(citronellol) | | 1.27 | 0.29 | | 0.05 | 1.17 |
| 45 | 154 | 橙花醛(neral) | | 0.28 | 0.12 | | 0.03 | 0.12 |
| 46 | 148 | 4-苯基-丁酮-2(4-phenyl-butan-2-one) | | 0.07 | | | | 0.05 |
| 47 | 154 | 香叶醇(geraniol) | 0.83 | | 4.10 | 0.14 | 4.26 | 2.37 |
| 48 | 186 | 乙酸壬酯(nonanyl acetate) | 0.11 | | | | | |
| 49 | 154 | 1-十一碳烯(1-undecene) | | | | 0.61 | | |
| 50 | 156 | 环癸醇(cyclodecene) | | | | | | 0.98 |
| 51 | 152 | 胡薄荷酮(pulegone) | | 2.12 | | | | |
| 52 | 156 | 2-癸烯-1-醇(2-decenol) | 0.34 | | | 0.37 | | |
| 53 | 152 | 香叶醛(geranial) | | 1.42 | 0.47 | | 0.11 | |
| 54 | 164 | 1-癸醇(1-decanol) | | | | | | 3.29 |
| 55 | 196 | 乙酸龙脑酯(bornyl acetate) | 0.04 | | 0.03 | | | 0.09 |
| 56 | 152 | 顺-乙酸香桉醇酯(c-sabinyl acetate) | 0.09 | | | | | |
| 57 | 150 | 百里香酚(thymol) | | | 0.09 | | | |
| 58 | 152 | 反-乙酸香桉醇酯(t-sabinyl acetate) | 0.27 | | | | | |
| 59 | 182 | 香叶酸甲酯(methyl geranate) | | 3.64 | 0.11 | | 0.28 | 0.05 |
| 60 | 198 | 乙酸香茅酯(citronellyl acetate) | 0.08 | 0.08 | 0.07 | | 0.02 | 0.05 |
| 61 | 146 | 4-苯基-3-丁烯-2-酮(4-phenyl-3-buten-2-one) | | 0.07 | | | | |
| 62 | 196 | 乙酸橙花酯(neryl caetate) | | | | | 0.02 | |

续表 2

| 编号 | 分子 量 | 化合物学名 | 云南 草蔻 | 光叶 云南 草蔻 | 宽唇 山姜 | 绿苞 山姜 | 箭杆 风 | 华山 姜 |
|-----|---------|---|----------|----------------|----------|----------|---------|---------|
| 63 | 178 | 乙酸苯丙酯(phenylpropyl acetate) | | | | | 0.52 | 0.13 |
| 64 | 204 | α -橙椒烯(α -cubebene) | | | 0.17 | | | |
| 65 | 204 | α -胡椒烯(α -copaene) | 0.73 | 2.02 | 1.02 | | 1.14 | |
| 66 | 196 | 乙酸香叶酯(geranyl acetate) | 3.86 | | 0.70 | | 8.96 | 0.53 |
| 67 | 136 | 乙酸二氢葛缕醇酯(dihydrocarveyl acetate) | 0.21 | | | | | |
| 68 | 162 | 桂酸甲酯(methyl cinnamate) | | | | | 0.19 | |
| 69 | 172 | 癸酸(decanoic acid) | | | | | | 0.64 |
| 70 | 200 | 乙酸癸酯(decyl acetate) | | 0.28 | | | 0.03 | |
| 71 | 204 | β -丁香烯(caryophyllene) | 1.98 | 3.24 | 8.78 | 41.7 | 0.65 | 1.25 |
| 72 | 204 | 反-丁香烯(t-caryophyllene) | | | 0.49 | | | |
| 73 | 204 | α -香柠檬烯(α -bergamotene) | 0.84 | | 1.12 | | | |
| 74 | 204 | β -橙椒烯(β -cubebene) | | | | | 0.04 | |
| 75 | 176 | 乙酸桂酯(cinnamyl acetate) | | | | | 1.01 | |
| 76 | 204 | 芳萼烯(aromadendrene) | 1.45 | | | | | |
| 77 | 194 | 香叶基丙酮(geranyl acetone) | | | 1.67 | | 0.29 | |
| 78 | 204 | 顺- β -金合欢烯(c- β -farnesene) | | | 0.64 | | | |
| 79 | 166 | 环十二醇(cyclodecanol) | | | | | | 1.05 |
| 80 | 204 | 蛇麻烯(humulene) | 0.81 | 23.5 | 1.46 | 4.50 | 2.86 | 1.58 |
| 81 | 204 | 别芳萼烯(alloaromadendrene) | | 0.19 | 0.50 | | 0.15 | |
| 82 | 204 | β -恰米烯(β -chamigrene) | | | | | 0.35 | |
| 83 | 202 | 姜黄烯(a-curcumene) | | | 0.37 | | | |
| 84 | 204 | γ -木罗烯(γ -muurolene) | | 0.18 | | | | |
| 85 | 204 | β -芹子烯(β -selinene) | | 0.34 | 0.61 | | | |
| 86 | 204 | γ -古芸烯(γ -gurjunene) | | | 0.69 | | | |
| 87 | 204 | β -愈创烯(β -guaiene) | | 0.35 | | | | |
| 88 | 204 | α -金合欢烯(α -farnesene) | | | 0.87 | | 0.05 | |
| 89 | 204 | β -甜没药烯(β -bisabolene) | | 0.22 | | 2.50 | | |
| 90 | 204 | γ -杜松烯(γ -cadinene) | 18.7 | 0.11 | 1.71 | | 0.05 | |
| 91 | 204 | δ -杜松烯(δ -cadinene) | 3.08 | 2.18 | 1.06 | 1.11 | 0.23 | 0.13 |
| 92 | 204 | α -古芸烯(α -gurjunene) | | | 0.38 | | | |
| 93 | 222 | 橙花叔醇(nerolidol) | 1.98 | 2.11 | 3.03 | 0.85 | 1.24 | 0.35 |
| 94 | 218 | 榧素(denorolasin) | | 0.44 | | | | |
| 95 | 222 | 愈创醇(guaiol) | | | | | 0.21 | |
| 96 | 204 | 肉桂酸异丁酯(isobutyl cinnamate) | | 0.26 | | | | |
| 97 | 222 | δ -杜松醇(δ -cadinol) | 1.16 | 0.27 | | | | |
| 98 | 222 | 白千层醇(viridiflorol) | | | | 1.71 | | |
| 99 | 222 | 布勒醇(bulnesol) | | | | | 0.19 | |
| 100 | 220 | 檀香醇(santalol) | 1.25 | | | 3.14 | | |
| 101 | 222 | 桧脑(juniper camphor) | 0.51 | | | | | |
| 102 | 222 | 金合欢醇(farnesol) | 0.66 | 29.2 | 55.6 | 3.13 | 62.2 | 0.09 |
| 103 | 220 | 金合欢醛(farnesal) | | 7.89 | | | 0.11 | 0.12 |
| 104 | 228 | 肉豆蔻酸(myristic acid) | | | | | | 0.06 |

续表 2

| 编号 | 分子 量 | 化合物学名 | 云南 草蔻 | 光叶 云南 草蔻 | 宽唇 山姜 | 绿苞 山姜 | 箭杆 风 | 华山 姜 |
|-----|---------|-----------------------------|----------|----------------|----------|----------|---------|---------|
| 105 | 262 | 乙酸檀香酯(santalyl acetate) | | | | 1.32 | | |
| 106 | 264 | 乙酸金合欢酯(farnesyl acetate) | 0.17 | 2.39 | 5.61 | 1.01 | 7.81 | |
| 107 | 278 | 邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate) | | | | | 0.05 | |
| 108 | 256 | 棕榈酸(palmitic acid) | 0.76 | 0.50 | | 4.06 | 0.14 | 0.18 |
| 109 | 296 | 二十一烷(heneicosane) | | | | | | 0.20 |
| 110 | 280 | 亚油酸(linoleic acid) | | | | 3.48 | | |

气相色谱-质谱条件：美国 Finnigan 4510 型 GC/MS/DC 联用仪。气相条件同 GC-9A，分离器温度 220℃。质谱条件，离子源 EI，温度 175℃，电子能量 70eV，倍增电压 1300V，灯丝电流 0.25mA，扫描周期 IS，数据处理使用 INCOS 系统，各分离组首先通过 NIH/EPA/MSDS 计算机谱库（美国国家标准局 NBBLIBRARY 谱库）进行检索，并参考文献[4,5]对其质谱加以确认，共鉴定了 110 个化合物。各化合物在挥发油中的百分含量用数据处理机峰面积归一化法测得。结果见表 2。

4. 小结与讨论

(1) 6 种挥发油的相对密度、折光率基本接近。

(2) 从气相色谱-质谱分析的结果，6 种山姜属植物种子团挥发油中共鉴定 110 个化合物，从中看出它们的化学成分存在着一定的异同（表 2）

云南草蔻、光叶云南草蔻和宽唇山姜的主要成分是 1, 8-桉叶素、芳樟醇、樟脑、 α -松油醇、 β -丁香烯、蛇麻烯、 γ -杜松烯、 δ -杜松烯、橙花叔醇和金合欢醇等，可作为“滇草豆蔻”供药用依据之一。箭杆风和华山姜的主要成分与文献报道基本一致。绿苞山姜的挥发油化学成分存在着明显区别，主要含 β -丁香烯 41.71%，蛇麻烯 4.5%， β -甜没药烯 2.50%，檀香醇 3.14%，金合欢醇 3.13%，乙酸金合欢酯 1.01%，棕榈酸 4.06%，亚油酸 3.48%。

致谢 中科院昆明植物研究所童绍全副研究员鉴定植物标本。

参 考 文 献

[1] 中华人民共和国卫生部药典委员会编. 中华人民共和国药典, 1990年版一部. 北京: 人民卫生出版社, 1990. 214.

[2] 贾敏如, 卫莹芳, 马逾英等. 四川乐山地区药用“土砂仁”的研究——II. 挥发油成分的气相色谱-质谱分析. 中药通报, 1987, 12(2): 36—38.

[3] Saik Y, Ishikawa Y, Uchida M *et al.* Essential oil from Chinese drgu “caodoukou”, the Seeds of *Alpinia katsumadai*. *Phytochemistry*. 1978. 17:808—809.

[4] Heller S R, Milne G W A. EPA/NIH Mass Spectral Data Base, Washington: U S Government Printing Office, 1978. Vol. 1—2.

[5] Stenhagen E, Abrrahamsson S, Mclatterty F W. Registry of Mass Spectral Data. Wiley-Interscience Publication, 1974, Vol. 1—2.

香港新记载的三种蕨类植物

苏美灵

(香港浸会学院生物系, 香港九龙窝打老道 224 号)

NEW RECORDS OF FERNS IN HONG KONG

SU Mei-Ling(M.L.So)

(Biology Department, Hong Kong Baptist College, 224 Waterloo Road Hong Kong)

关键词 中华刺蕨, 细口团扇蕨, 南洋假脉蕨, 新记载

Key words *Egenolfia sinensis*, *Sphaerocionium nitidulum*, *Crepidomonas bipunctatum*, New record

香港虽然只不过是一个面积 1074 km² 的小地方, 但植物种类繁多。本地生的维管束植物已录得 1996 种, 新记录时有发现。香港地势多山, 山区占总面积约四分之三。由于大片郊区早已被指定为郊野公园, 严禁任意采摘, 所在在这 20 年间, 各郊区仍能保持不同的植物种类。新界的大埔坳自然保护区更是一片独特的地方, 因为它是唯一未受战争影响的树林, 林内有多条山溪, 以致在干旱的冬天, 也能保持固定的湿度。

根据香港渔农处所出版的《香港植物名录》蕨类植物有 180 种。H.H.Edie^[1] 只提及 175 种, 但亦特别指出某些种已多年未见过, 可能早已不存在。在过去一年多的实地考察中, 作者只能找到其中的 141 种, 不过却发现了新记载的 3 种蕨类。标本存香港浸会学院生物系标本室内。

中华刺蕨 *Egenolfia sinensis* (Bak.) Maxon

根据 Edie^[1] 记载, 本港只有 *Egenolfia appendiculata* (Willd.) J. Sm., 此种在一些溪石旁阴暗的地方均可以发现, 但仍属于少见的蕨。但中华刺蕨则发现于大埔坳 200 m 高的山溪旁一块巨石下的阴暗处, 并且只有两棵。

Egenolfia sinensis 和 *Bolbitis subcordata* 甚相似, 唯一不同乃后者顶生羽片成一尖长的三角形, 但前者之顶部有 8 对侧羽片。(So 93325)

细口团扇蕨 *Sphaerocionium nitidulum* (v.d.B) Iwat.

本种原被分类为 *Trichomanes nitidulum* v.d.B.PL.Jungh. Copeland^[2] 在 1938 年曾对此属进行一次大修正, 将之改为 *Microtrichomanes nitidulum* (v.d.B.) Copel.其后 K. Iwatsuki^[3,4] 在他对膜叶蕨科的分类型详细分析 *Microtrichomanes* 内所有种类, 认为此种应属于 *Sphaerocionium*.

本种附生在阴湿的岩石上, 与其它苔藓植物混生。(So 93325 F, So 93131F)

南洋假脉蕨 *Crepidomonas bipunctatum* (Poir.) Copel.

本种是在高 600 m 瀑布旁阴湿岩石上生长, 十分罕见, 在其它同样生境未有发现。(So 94822 F)